

# BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-347591

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C02F 9/00  
 C02F 9/00  
 C02F 9/00  
 B01J 21/06  
 B01J 35/02  
 C02F 1/32  
 C02F 1/44  
 C02F 1/72  
 C02F 1/72  
 C02F 1/78

(21)Application number : 10-175322

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 09.06.1998

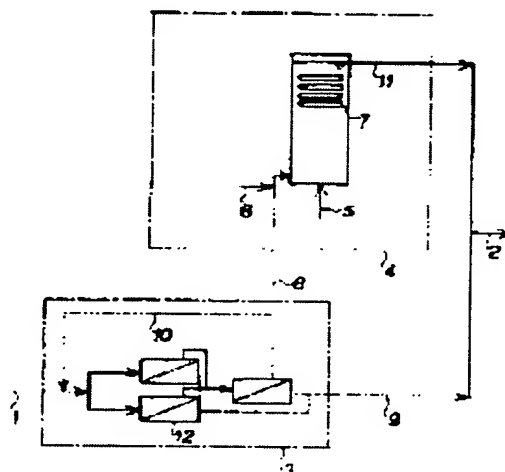
(72)Inventor : NAKAGAWA SOUTA

### (54) TREATMENT OF SEWAGE CONTAINING BIOLOGICALLY HARDLY DECOMPOSABLE ORGANIC MATTER

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the subject method capable of efficiently and highly treating sewage efficiently without being accompanied by high treatment cost.

**SOLUTION:** In a method for treating sewage containing biologically decomposable org. matter, sewage 1 is introduced into an org. matter decomposing and concentrating separation process 3, and, subsequently, the obtained org. matter conc. water 8 is introduced into an oxidizing treatment process 4 performing oxidizing treatment process 4 performing oxidation treatment by active oxygen and the separation process uses a membrane 12 to form org. conc. water as membrane conc. water 8 and a used membrane may be pref. a reverse permeation membrane with an NaCl exclusive ratio of 60% or less and active oxygen is formed of a combination of two or more of components selected from ozone, hydrogen peroxide, ultraviolet rays and a catalyst and the outflow water 11 of the oxidizing treatment process is discharged as treated water 2 or a part of the outflow water is circulated to the separation process 3 and the residual part is discharged as treated water and the membrane permeated water 9 of the separation process is discharged as treated as treated water 2.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-347591

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 2 F 9/00

識別記号  
5 0 2  
  
5 0 3  
5 0 4

F I  
C 0 2 F 9/00

5 0 2 F  
5 0 2 N  
5 0 2 R  
5 0 3 C  
5 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-175322

(22) 出願日 平成10年(1998)6月9日

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 中川 創太

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

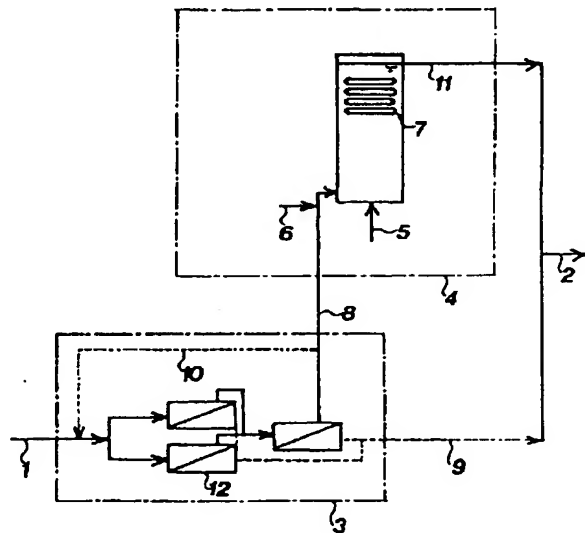
(74) 代理人 弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 生物難分解性有機物含有汚水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 高額な処理コストを伴わず、効率良く高度処理ができる生物難分解性有機物含有汚水の処理方法を提供する。

【解決手段】 生物難分解性有機物を含有する汚水进行处理する方法において、該汚水1を、有機物を分離濃縮する分離工程3に導入し、次で、得られた有機物濃縮水8を、活性酸素により酸化処理する酸化処理工程4に導入して処理することとしたものであり、前記分離工程3は、膜12を用い、膜濃縮水8を有機物濃縮水とすることができ、使用する膜は、NaCl排除率が60%以下の逆浸透膜がよく、また前記活性酸素は、オゾン、過酸化水素、紫外線、触媒のうちのいずれか2つ以上の組み合わせにより生成させ、前記酸化処理工程の流出水11は、処理水2として排出するか、一部を分離工程3に循環し、残部を処理水として排出し、また、前記分離工程の膜透過水9は、処理水2として排出する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 生物難分解性有機物を含有する汚水を物理化学的に処理する方法において、該生物難分解性有機物含有汚水を、有機物を分離濃縮する分離工程に導入し、次で、該分離工程で得られた有機物濃縮水を、活性酸素により酸化処理する酸化処理工程に導入して処理することを特徴とする生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項2】 前記有機物を濃縮する分離工程は、膜を用い、膜濃縮水を有機物濃縮水とすることを特徴とする請求項1記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項3】 前記分離工程で使用する膜は、NaCl排除率60%以下の逆浸透膜であることを特徴とする請求項2記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項4】 前記活性酸素は、オゾン、過酸化水素、紫外線、触媒のうちのいずれか2つ以上の組み合わせにより生成させることを特徴とする請求項1、2又は3記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項5】 前記酸化処理工程の流出水は、処理水として排出するか、又は、少なくとも一部を分離工程に循環し、残部を処理水として排出することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項6】 前記分離工程の膜透過水は、処理水として排出することを特徴とする請求項2～5のいずれか1項記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生物難分解性有機物含有汚水の処理方法に係り、特に、最終処分場の浸出水、産業廃水等の汚水、下水二次処理水等に代表される、有機塩素化合物、ダイオキシン、フミン酸等の生物難分解性有機物を含有する汚水を処理する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】生物難分解性有機物の代表的なものには、フミン酸、フルボ酸などの多環芳香族化合物とダイオキシンなどの有機塩素化合物がある。特に、トリクロロエチレン、有機塩素系農薬、PCB、ダイオキシン等の有機塩素化合物は、いずれも発ガン性、催奇形性等の毒性が高いことで知られている。中でも、ダイオキシン異性体のひとつである2, 3, 7, 8-4塩化PCDDは、モルモットに対するLD50が0.0006mg/kg、成人の致死量は数十μgと推定されており、極めて危険な物質である。近年、上記のような有機塩素化合物、特に、ダイオキシンが汚水、排水中に検出されるようになり、問題となっている。これらは、自然環境中で分解されにくく長期間残留する性質を持っており、効果的な処理法が望まれていた。

【0003】生物難分解性有機物を処理する従来技術としては、紫外線、オゾン、過酸化水素、二酸化チタンなどを組み合わせた光化学的反応あるいは化学反応によって、ヒドロキシラジカルのような活性酸素を発生させる方法が知られている。しかし、生物難分解性有機物を含有する汚水には、カルシウムイオン、ナトリウムイオン、鉄イオン、塩素イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、重金属等の無機塩類が多量に含まれており、無機塩類の多くがヒドロキシラジカルと反応することから、生物難分解性有機物の分解効率が低いという欠点があった。したがって、この方法で確実な処理を行う場合に必要な、紫外線照射量、紫外線ランプ本数及び酸化剤投入量が、膨大なものになってしまうという欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術に鑑み、高額な処理コストを伴わず、効率が良く高度な処理を可能とする生物難分解性有機物を含有する汚水の処理方法を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、生物難分解性有機物を含有する汚水を物理化学的に処理する方法において、該生物難分解性有機物含有汚水を、有機物を分離濃縮する分離工程に導入し、次で、該分離工程で得られた有機物濃縮水を、活性酸素により酸化処理する酸化処理工程に導入して処理することとしたものである。前記処理方法において、有機物を濃縮する分離工程は、膜を用い、膜濃縮水を有機物濃縮水とすることができ、該分離工程で使用する膜は、NaCl排除率が60%以下の逆浸透膜がよく、また、前記活性酸素は、オゾン、過酸化水素、紫外線、触媒のうちのいずれか2つ以上の組み合わせにより生成させることができる。また、前記処理方法で酸化処理工程の流出水は、処理水として排出するか、又は少なくとも一部を分離工程に循環し、残部を処理水として排出することができ、そして前記分離工程の膜透過水は、処理水として排出することができる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明者らは、従来の技術において、確実な処理を行う場合に必要な紫外線照射量、紫外線ランプ本数及び酸化剤投入量が、膨大なものとなった原因として、(1)ヒドロキシラジカル等の活性酸素の寿命が、nsec~μsecのオーダーであり非常に短く、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と有機物との反応効率は、有機物濃度に依存すること、(2)生物難分解性有機物を含有する汚水には、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と容易に反応する無機塩類の濃度が、導電率で1000~100000μS/cmと極めて高いことに着目し、本発明を完成したものである。本発明による生物難分解性有機物を含有する汚水の処理方法は、(1)

生物難分解性有機物を含有する汚水を物理化学的に処理する方法において、生物難分解性有機物を含有する汚水を、有機物を分離濃縮する分離工程に導入し、ついで分離工程で得られた有機物濃縮水を、ヒドロキシラジカル等の活性酸素により酸化処理する酸化処理工程に導入する。

【0007】本発明では、以上の工程を行うことにより、以下に示す作用により、生物難分解性有機物の分解が効率よく行われる。分離工程では、原水中の有機物が分離濃縮された有機物濃縮水が得られる。次に、酸化処理工程では、有機物濃縮水に対してオゾンガス、紫外線、過酸化水素、均一触媒、及び不均一触媒のうち、いずれか2つ以上の組合せの反応によって生じたヒドロキシラジカル等の活性酸素による生物難分解性有機物の酸化分解反応が行われる。ここで、酸化処理工程で行われる反応には、ヒドロキシラジカルが極めて重要な役割を果たしているが、分離工程で原水中の有機物が濃縮されているために、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と有機物との反応が促進され、生成したヒドロキシラジカル等の活性酸素による有機物の酸化分解効率が向上する。更に、分離工程でNaCl排除率が60%以下の逆浸透膜を使用した場合には、無機塩類の濃縮倍率が、有機物の濃縮倍率に比べて有意に低くなり、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と無機物の反応が抑制される。

【0008】以上のような効果により、本発明による生物難分解性有機物を含有する汚水の処理方法を用いることにより、汚水中の生物難分解性有機物が、低コストかつ高度に処理され、安全な処理水を得ることができる。次に、本発明を構成ごとに詳細に説明する。まず、分離工程の有機物の濃縮手段としては、セルロース系、芳香族ポリアミド系の有機物などを膜材料としたRO膜、ルーズRO膜、NF膜等の逆浸透膜を用いる方法、蒸発濃縮法、晶析法、などが挙げられる。特にルーズRO膜、NF膜等の逆浸透膜のうち、NaCl排除率が60%以下と低いものを利用した場合は、無機物と有機物が共に溶解した原水から、有機物を選択的に分離濃縮した有機物濃縮水を得ることが容易となる。膜モジュールの大きさ、膜モジュール数、膜モジュールの接続方法は、処理する水量、塩類濃度、有機物濃度、濃縮倍率、膜面流速に応じて種々選定することができる。

【0009】次で、酸化処理工程について説明する。酸化処理工程の活性酸素の生成に用いる紫外線を供給する光源としては、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマレーザ、ブラックライト等、170～380nmの範囲の比較的波長の紫外線を照射可能なもの、或いは自然光、蛍光灯等を挙げることができるがこれに限るものではない。紫外線の強度、処理コストを考慮した場合、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等の水銀ランプが望ましい。紫外線ランプの破損防止のために保護管を使用する場合、材質は1

70～380nmの紫外線透過率が高い石英、又は合成石英が望ましい。紫外線の設置方法としては、水又はオゾンガスの流れに対して、紫外線ランプの長手方向を垂直又は水平として並べる方法があるが、水及びオゾンガスと紫外線との接触効率を考慮した場合、水及びオゾンガスの流れに対して、垂直方向に並べる方法が接触効率のむらが少なくなり好適である。

【0010】オゾンガスの注入方法としては、ディフューザー方式、インジェクター方式、Uチューブ方式、オゾンガスを0.5～10kg/cm<sup>2</sup>の加圧状態で溶解させる方式、水中攪拌式散気装置を用いる方法等を挙げることができるが、これに限るものではない。また、反応槽内に注入した酸素含有気体に対して、電気的なエネルギーを加えてオゾンガスを発生させる方法も可能である。過酸化水素の注入方法としては、酸化処理工程流入水の流入配管に注入する方法、酸化処理工程の反応槽に直接注入する方法、オゾンガスを注入するインジェクターの水の流入配管或いはインジェクターの内部に注入する方法、水中攪拌式散気装置の内部に注入する方法等を挙げることができる。また、これらの場合は、複数の箇所から過酸化水素を注入することも可能である。触媒としては、酸化剤から活性種の発生を促進させる触媒として、例えば、二酸化マンガ、活性炭、貴金属含有固体、金属含有固体、金属イオン等があり、また紫外線を照射することによって活性種が発生する触媒として、例えば二酸化チタン含有固体等があり、均一系、不均一系触媒を問わず効果的なものを使用することができる。

【0011】酸化処理工程の反応槽内の攪拌方法としては、オゾン気泡、或いは攪拌翼による攪拌の他、反応槽の上下端又は左右端又は前後端を配管で結び、ポンプで循環させる方法も可能である。特に、反応槽に紫外線ランプを複数設置し、ランプ同士の間隔が広くなる場合には、処理の安定のために強い攪拌を行うことが有効である。酸化処理工程それぞれの反応槽が、複数の反応槽より構成されていても良い。この場合は、複数の反応槽を直列に連結する構成が、水の流れがプラグフローとなり、処理がより確実に行われる。また、酸化処理工程それぞれの反応槽が、異なる活性種発生方法であっても良い。特に、前段の反応槽が、オゾン又はオゾンと過酸化水素を組み合わせた活性種発生方法であり、後段が紫外線とオゾン、又は紫外線とオゾンと過酸化水素を組み合わせた活性種発生方法である場合は、前段の反応槽において、オゾン又は活性種の作用により、被処理水の紫外線透過率を向上させることができ、後段の反応槽における紫外線の照射効率を向上させることができる。

【0012】本発明による処理水の少なくとも一部を、分離工程に循環することによって、処理水質を一層向上させることも可能である。この場合は、分離工程で有機物の濃縮が行われるため、酸化処理工程流入水の有機物濃度の極端な低下が避けられ、酸化処理工程の処理効率

の低下はほとんどない。本発明による処理水を脱酸化剤工程に導入し、後段の処理の安定性、処理水の安定性を高めることも可能である。また、酸化処理工程流出水を、生物処理、凝集沈殿処理、活性炭処理などの工程に導入することも可能である。脱酸化剤工程において酸化処理工程流出水中のオゾン、活性酸素を分解することで、分離工程で膜を使用した場合における膜の劣化を抑えることも可能である。脱酸化剤工程は、曝気処理、触媒処理、活性炭処理、紫外線処理或いはこれらの組合せを挙げることができる。触媒には二酸化マンガ、貴金属含有固体、金属含有固体、金属イオン、二酸化チタン含有固体等を使用することができる。

【0013】本発明による処理方法の原水は、汚水より生物学的に分解可能な有機物を、生物学的に除去する前或いは除去した後の水、汚水より物理化学的に分離可能な有機物を、物理化学的に除去する前或いは除去した後の水、汚水より物理化学的、生物学的に分離可能な有機物を、物理化学的、生物学的に除去する前或いは除去した後の水を用いることができる。分離工程に膜を用いる場合は、原水を凝集MF膜ろ過、砂ろ過、凝集砂ろ過などの処理により、懸濁性の物質を予め除去することが望ましい。生物学的に除去する方法としては、活性汚泥処理、接触酸化処理、生物膜ろ過処理、嫌気処理等が挙げられ、物理化学的に除去する方法としては、沈殿分離処理、浮上分離処理、膜分離処理、ろ過処理、凝集沈殿処理、活性炭処理、電気透析等が挙げられる。

【0014】汚水より生物学的、また物理化学的に、分離可能な有機物が除去された水を原水とする場合には、これらの有機物によるヒドロキシラジカルと生物難分解性有機物の反応の障害が少なくなり、生成したヒドロキシラジカル生物難分解性有機物の分解に有効に利用される。汚水より生物学的、また物理化学的に、分離可能な有機物が除去される前の水を原水とする場合には、本発明による処理水を、生物学的又は物理化学的に分離する方法の原水として用いても、これらの処理で生じる汚泥中に、有害な生物難分解性有機物が含まれることがなく、汚泥も安全なものとなる。また、本発明による処理では、有機物の生物分解性、凝集分離性が良くなるので、生物処理、凝集沈殿処理の処理性能が向上する。

【0015】本発明における処理条件は、処理対象原水の性状、例えばダイオキシン濃度、COD濃度、D-TOC濃度、有機塩素化合物濃度、その他毒性評価指標等によって種々選定することができる。例えば、原水のD-TOCが約30mg/lの場合を、以下に記載する。分離工程における濃縮倍率は、3～50倍の範囲から選定される。酸化処理工程におけるオゾン注入率は、通常10～300mg/l、好ましくは20～200mg/l、過酸化水素流入率は1～90、好ましくは2～60mg/l、オゾン注入率と過酸化水素注入率の比は3：1～10：1の範囲から選定される。紫外線を併用する

場合の紫外線照射量は、低圧水銀ランプを用いる場合は通常0.1～5.0w・hr/l、好ましくは0.1～3.0w・hr/lの範囲から選定される。紫外線が透過する水層厚は通常1～5cm、好ましくは2～4cmの範囲から選定される。

【0016】次に、本発明を図面を用いて説明する。図1は、本発明の具体的構成の一例を示す説明図である。図1においては、生物難分解性有機物を含有する汚水1を、NaCl排除率が60%以下のRO膜により処理する分離工程3に導入し、ついで分離工程の膜濃縮水をオゾン含有気体、過酸化水素及び紫外線により処理する酸化処理工程4に導入することからなり、分離工程の膜透過水9及び酸化処理工程流出水11を処理水2とするものである。分離工程3は、3本のRO膜モジュール12をクリスマスツリー状に接続する構成としている。酸化処理工程4は、活性酸素を生成させるためオゾングス5及び過酸化水素6がそれぞれ槽内及び酸化処理工程流入水8に供給され、活性酸素の生成及び有機塩素化合物の脱塩素化反応に必要な紫外線ランプ7が、槽内に設置されている。

【0017】過酸化水素6の流入管は、酸化処理工程流入水8の流入管に接続されているが、この様にするこゝとで、原水中の生物難分解性有機物と過酸化水素を予め混合した状態で酸化処理工程に導入することができ、酸化処理工程4でオゾングス5と過酸化水素6が反応して生成したヒドロキシラジカルと生物難分解性有機物の反応効率が増加する。紫外線ランプは水及びオゾングスの流れに対して、紫外線ランプのながて方向が垂直になるように設置されているが、この様にするこゝとで、反応槽下部から浮上してきたオゾングス及び被処理水が、紫外線ランプ近傍を通過する確率をより高くすることができ、オゾンの利用効率がより高くなり、廃オゾングスがより減少する。また、有機塩素化合物が、紫外線ランプ近傍を通過する確率をより高くすることができ、脱塩素反応をより確実に行うことができる。

【0018】図2は、本発明の具体的構成の別の一例を示す説明図である。図2は、生物難分解性有機物を含有する汚水1を、NaCl排除率が60%以下のRO膜12により処理する分離工程3に導入し、ついで、分離工程3の膜濃縮水8を、紫外線7、オゾン含有気体5、過酸化水素6及び触媒により処理する酸化処理工程4に導入することからなり、酸化処理工程流出水11の一部を分離工程3に導入し、分離工程の膜透過水9及び酸化処理工程流出水11の一部を、処理水2とするものである。酸化処理工程処理水11の一部が、分離工程3に導入されるこゝとで、酸化処理工程4で残留した有機物を分離工程で再濃縮し、濃度を高めた状態で再び、酸化処理することができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明す

るが、本発明はこれに限定されるものでない。

#### 実施例1

D-TOCが約30mg/lのゴミ埋立て地浸出水を原水とし、原水流量を5.0リットル/minとして下記条件で図1に示すフローに従って処理した。

#### 分離工程

- ・濃縮倍率：10倍
- ・RO膜のNaCl排除率：60%

#### 酸化処理工程

- ・オゾン注入率：160mg/l（原水基準の注入率）\*10

\*・過酸化水素注入率：20mg/l（原水基準の注入率）

- ・紫外線照射量：3.0w・hr/l
- ・紫外線波長：254nm、185nm
- ・オゾン注入方法：ディフューザー
- ・滞留時間：30min

【0020】以上のような条件で処理した結果を表1に示す。

【表1】

	D-TOC (mg/l)	導電率 ( $\mu$ S/cm)
原 水	30	30000
RO膜透過水	1.1	23000
酸化処理工程流出水	30	93000
処理水	4.0	30000

#### 【0021】比較例1

比較例として、図3に示すフロー説明図に従って、以下に示す処理条件で通水した場合の処理結果を表2に示す。

#### 酸化処理工程

- ・オゾン注入率：160mg/l
- ・過酸化水素注入率：20mg/l

\*・紫外線照射量：3.0w・hr/l  
 ・紫外線波長：254nm、185nm  
 ・オゾン注入方法：ディフューザー  
 ・滞留時間：30min  
 ・原水流量：5.0リットル/min  
 【0022】

※ 【表2】

	D-TOC (mg/l)	導電率 ( $\mu$ S/cm)
原 水	30	30000
処 理 水	24	30000

表2より、比較例の処理水のD-TOCは24mg/lであり、本発明の処理水の場合の4mg/lに比較して高い値を示した。これは、有機物濃度が低いことによるヒドロキシラジカルの有機物への反応効率の低下及び、有機物濃度に対する塩類濃度の割合が実施例1の場合に比べて高く、ヒドロキシラジカルが無機塩類との反応に

無効に消費されているためと考えられる。

#### 【0023】実施例2

実施例2として実施例1と同様のフロー及び処理条件で、NaCl排除率が97%のRO膜を使用した場合の処理結果を表3に示す。

【表3】

	D-TOC (mg/l)	導電率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
原 水	30	30000
RO膜透過水 酸化処理工程流出水	<1.0 100	200 300000
処理水	10	30000

【0024】表2、表3より、本実施例においても、処理水D-TOCは10mg/lであり、比較例の24mg/lに比べて低い結果であった。これより、NaCl排除率が97%のRO膜を使用した場合においても、本発明の汚水の処理方法は効果があることが認められた。但し、本実施例の処理水D-TOCは、実施例1に比べてやや高かった。原因は、RO膜のNaCl排除率が高いことにより、酸化処理工程流入水の塩類濃度が上昇し、酸化処理工程で発生したヒドロキシラジカルの一部が、塩類との反応で無効消費された為と考えられる。このように、NaCl排除率が60%のRO膜を使用した場合の処理性能は、NaCl排除率が97%のRO膜を使用した場合の処理性能に比べて、高いことが認められた。

#### 【0025】実施例3

D-TOCが約30mg/lのゴミ埋立て地浸出水を原水とし、原水流量を5.0リットル/minとして下記条件で図2に示すフローに従って処理した。

##### 分離工程

- ・濃縮倍率：7.1倍
- ・RO膜のNaCl排除率：60%

##### 酸化処理工程

- ・オゾン注入率：160mg/l（原水基準の注入率）
- ・過酸化水素注入率：20mg/l（原水基準の注入率）
- ・紫外線照射量：3.0w・hr/l
- ・紫外線波長：254nm、185nm
- ・オゾン注入方法：ディフューザー
- ・滞留時間：20min

【0026】酸化処理工程処理水の分離工程への返送率：67%（酸化処理工程流出水基準）

以上のような条件で処理した結果を表4に示す。

【表4】

	D-TOC (mg/l)
原 水	30
RO膜透過水 酸化処理工程流出水	1.0 25
処理水	2.2

【0027】表4より、本実施例で得られた処理水のD-TOCは2.2mg/lであり、比較例よりD-TOCが低い処理水が得られた。これより、酸化処理工程処理水の一部を分離工程に返送した場合においても、本発明の汚水の処理方法は、効果があることが確認された。また、本実施例の処理水は、実施例1に比べてD-TOCが低く、処理性能が高かった。これは、酸化処理工程で残留した有機物が、分離工程で再濃縮された状態で酸化処理工程に再導入されることにより、酸化処理工程で残留した有機物とヒドロキシラジカルなどの活性酸素の反応性が向上したためである。

#### 【0028】実施例4

D-TOCが約30mg/lのゴミ埋立て地浸出水を原水とし、原水流量を5.0リットル/minとして、下記条件で図4に示すフローに従って処理した。

##### 分離工程

- ・濃縮倍率：10倍
- ・RO膜のNaCl排除率：60%

##### 酸化処理工程

- ・二酸化チタン濃度：1000mg/l
- ・紫外線照射量：5.0W・hr/l
- ・紫外線ランプ：ブラックライト
- ・滞留時間：30min

【0029】以上のような条件で処理した結果を表5に示す。

【表5】



	D-TOC (mg/l)	導電率 ( $\mu$ S/cm)
原 水	30	30000
RO膜透過水 酸化処理工程流出水	1.1 40	23000 93000
処理水	5.0	30000

## 【0030】比較例2

比較例として、図5に示すフローで以下に示す処理条件で、原水流量を5.0リットル/minとして通水した場合の処理結果を表6に示す。

## 酸化処理工程

・二酸化チタン濃度：1000mg/l

\*・紫外線照射量：5.0w・hr/l

・紫外線ランプ：ブラックライト

・滞留時間：30min

【0031】

【表6】

	D-TOC (mg/l)	導電率 ( $\mu$ S/cm)
原 水	30	30000
処 理 水	26	30000

表6より、比較例の処理水のD-TOCは26mg/lであり、本発明の処理水の場合の5mg/lに比較して高い値を示した。これより、酸化手段として紫外線と触媒を組み合わせた場合においても、本発明の汚水の処理方法は効果があることが確認された。

## 【0032】

【発明の効果】本発明による生物難分解性有機物を含有する汚水の処理方法を用いることにより、汚水中の生物難分解性有機物が低コストかつ高度に処理される。つまり、分離工程では、原水中の有機物が分離濃縮され、有機物濃度が高くなった有機物濃縮水が得られる。次に、酸化処理工程では、有機物濃縮水に対してヒドロキシラジカル等の活性酸素による生物難分解性有機物の酸化分解反応が行われるが、分離工程で原水中の有機物が濃縮されているために、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と有機物との反応が促進され、生成したヒドロキシラジカル等の活性酸素による有機物の酸化分解効率が向上する効果が生まれる。更に、分離工程でNaCl排除率が60%以下の逆浸透膜を使用した場合では、無機塩類の濃縮倍率が有機物の濃縮倍率に比べて有意に低くなり、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と無機物の反応が抑制される。

【0033】また、酸化処理工程流出水の一部を分離工程に導入し、分離工程の膜透過水及び酸化処理工程流出水の一部を処理水とすることで、酸化処理工程で残留し

た有機物を分離工程で再濃縮し、濃度を高くした状態で再び酸化処理することができる。これにより、酸化処理工程流出水及び処理水の水質を更に向上させることが可能となる。以上のような効果により、本発明による生物難分解性有機物を含有する汚水の処理方法を用いることにより、汚水中の生物難分解性有機物が、低コストかつ高度に処理され、安全な処理水を得ることができ、世の中に貢献すること極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の汚水の処理方法の一例を示すフロー説明図。

【図2】本発明の汚水の処理方法の別の例を示すフロー説明図。

【図3】比較例1に用いた処理方法を示すフロー説明図。

【図4】本発明の汚水の処理方法の別の例を示すフロー説明図。

【図5】比較例2に用いた処理方法を示すフロー説明図。

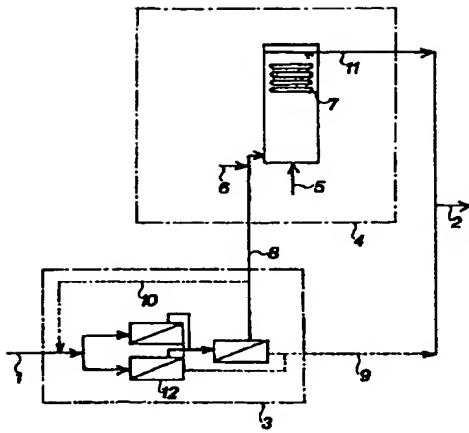
【符号の説明】

1：原水、2：処理水、3：分離工程、4：酸化処理工程、5：オゾンガス、6：過酸化水素、7：紫外線ランプ、8：膜濃縮水、9：膜透過水、10：循環水、11：酸化処理工程流出水、12：逆浸透膜、13：MF膜、14：二酸化チタン触媒、

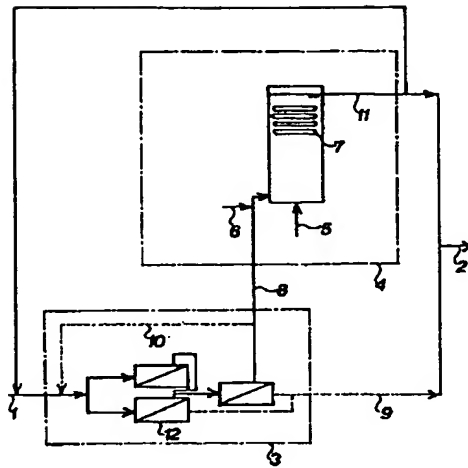
(8)

特開平11-347591

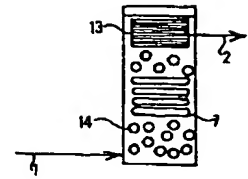
【図1】



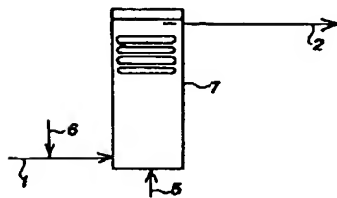
【図2】



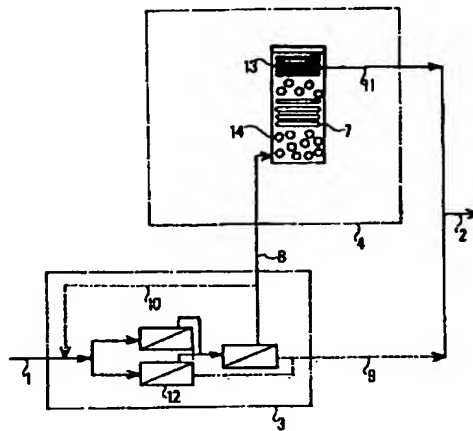
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 21/06

B 0 1 J 21/06

M

35/02

35/02

J

C 0 2 F 1/32

C 0 2 F 1/32

1/44

1/44

F

1/72

1/72

Z

1 0 1

1 0 1

1/78

Z A B

1/78

Z A B

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 2 部門第 1 区分  
 【発行日】平成 1 5 年 5 月 2 0 日 ( 2 0 0 3 . 5 . 2 0 )

【公開番号】特開平 1 1 - 3 4 7 5 9 1  
 【公開日】平成 1 1 年 1 2 月 2 1 日 ( 1 9 9 9 . 1 2 . 2 1 )  
 【年通号数】公開特許公報 1 1 - 3 4 7 6  
 【出願番号】特願平 1 0 - 1 7 5 3 2 2  
 【国際特許分類第 7 版】  
 C02F 9/00 502

503  
 504  
 1/32  
 1/52  
 1/72  
 101  
 1/78 ZAB  
 9/00 502  
 B01J 21/06  
 35/02  
 C02F 1/44  
 【 F 1 】  
 C02F 9/00 502 P  
 502 N  
 502 R  
 503 C  
 504 B  
 1/32  
 9/00 502 F

【手続補正書】  
 【提出日】平成 1 5 年 2 月 4 日 ( 2 0 0 3 . 2 . 4 )  
 【手続補正 1 】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】発明の名称  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【発明の名称】 生物難分解性有機物含有汚水の処理方法と装置

【手続補正 2 】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項 1 】 生物難分解性有機物を含有する汚水を物理化学的に処理する方法において、該生物難分解性有機物含有汚水を、有機物を分離濃縮する分離工程に導入

し、次で、該分離工程で得られた有機物濃縮水を、活性酸素により酸化処理する酸化処理工程に導入して処理することを特徴とする生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項 2 】 前記有機物を濃縮する分離工程は、膜を用い、膜濃縮水を有機物濃縮水とし、膜透過水を処理水として排出することを特徴とする請求項 1 記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項 3 】 前記分離工程で使用する膜は、NaCl 排除率 6 0 % 以下の逆浸透膜であることを特徴とする請求項 2 記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項 4 】 前記活性酸素は、オゾン、過酸化水素、紫外線、触媒のうちのいずれか 2 つ以上の組合わせにより生成させることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項 5 】 前記酸化処理工程の流出水は、処理水として排出するか、又は、少なくとも一部を分離工程に循

環し、残部を処理水として排出することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の生物難分解性有機物含有汚水の処理方法。

【請求項 6】 生物難分解性有機物を含有する汚水を物理化学的に処理する装置において、該生物難分解性有機物含有汚水から有機物を分離濃縮する膜分離装置と、該膜分離装置からの有機物濃縮水を、活性酸素により酸化処理する酸化処理装置を備えたことを特徴とする生物難分解性有機物含有汚水の処理装置。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生物難分解性有機物含有汚水の処理方法に係り、特に、最終処分場の浸出水、産業廃水等の汚水、下水二次処理水等に代表される、有機塩素化合物、ダイオキシン、フミン酸等の生物難分解性有機物を含有する汚水を処理する方法と装置に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術に鑑み、高額な処理コストを伴わず、効率が良く高度な処理を可能とする生物難分解性有機物を含有する汚水

の処理方法と装置を提供することを課題とする。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、生物難分解性有機物を含有する汚水を物理化学的に処理する方法において、該生物難分解性有機物含有汚水を、有機物を分離濃縮する分離工程に導入し、次で、該分離工程で得られた有機物濃縮水を、活性酸素により酸化処理する酸化処理工程に導入して処理することとしたものである。前記処理方法において、有機物を濃縮する分離工程は、膜を用い、膜濃縮水を有機物濃縮水とし、膜透過水を処理水として排出することができ、該分離工程で使用する膜は、NaCl 排除率が 60 %以下の逆浸透膜がよく、また、前記活性酸素は、オゾン、過酸化水素、紫外線、触媒のうちのいずれか 2 つ以上の組合わせにより生成させることができ、また、前記処理方法で酸化処理工程の流出水は、処理水として排出するか、又は少なくとも一部を分離工程に循環し、残部を処理水として排出することができる。また、本発明では、生物難分解性有機物を含有する汚水を物理化学的に処理する装置において、該生物難分解性有機物含有汚水から有機物を分離濃縮する膜分離装置と、該膜分離装置からの有機物濃縮水を、活性酸素により酸化処理する酸化処理装置を備えたことを特徴とする生物難分解性有機物含有汚水の処理装置としたものである。